

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-252349

(43)Date of publication of application : 03.10.1995

(51)Int.Cl.

C08G 61/02
C08G 59/04

(21)Application number : 06-045711

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 16.03.1994

(72)Inventor : KAMEYAMA YASUSHI
TAKAHASHI KATSUJI

(54) PRODUCTION OF PHENOLIC RESIN AND PRODUCTION OF EPOXY RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce an epoxy resin and a phenolic resin each of which has a dicyclopentadiene skeleton and has excellent hue.

CONSTITUTION: An unsaturated cyclic hydrocarbon compound (e.g. dicyclopentadiene) is reacted with a hydroxy aromatic compound (e.g. phenol) in the presence of an acid catalyst, and the obtained reactioned product is mixed under agitation with an inorganic porous substance (e.g. active clay) to obtain a lightcolored phenolic resin. The obtained phenolic resin is reacted with epichlorohydrin to obtain an epoxy resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3468308

[Date of registration] 05.09.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the light color phenol resin which a partial saturation cyclic-hydrocarbon compound and a hydroxyl content aromatic compound are made to react to the bottom of an acid catalyst, and is subsequently characterized by carrying out stirring mixing of the acquired resultant with the inorganic porosity matter in an organic solvent.

[Claim 2] The manufacture approach according to claim 1 which carries out stirring mixing of a resultant and the inorganic porosity matter at 60-120 degrees C in an organic solvent solution.

[Claim 3] The manufacture approach according to claim 1 or 2 which adds the inorganic porosity matter and carries out stirring mixing after dissolving a resultant in an organic solvent.

[Claim 4] The manufacture approach according to claim 1, 2, or 3 that an organic solvent is an aromatic series system organic solvent.

[Claim 5] The manufacture approach according to claim 4 that an aromatic series system organic solvent is toluene or a xylene.

[Claim 6] The manufacture approach of any one publication of claim 1-5 that the inorganic porosity matter is the activated clay.

[Claim 7] The manufacture approach of any one publication of claim 1-5 that a partial saturation cyclic-hydrocarbon compound is a dicyclopentadiene, and hydroxyl content aromatic compounds are phenols.

[Claim 8] The manufacture approach of the epoxy resin characterized by making epihalohydrin react to the phenol resin obtained by the manufacture approach of any one publication of claim 1-7 further.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacture approach of phenol resin with the good hue guided from a partial saturation cyclic-hydrocarbon compound, for example, a dicyclopentadiene and a phenolic compound, and the epoxy resin which uses this phenol resin as a raw material. Furthermore, since it excels in a hue further in detail in addition to excelling in a mechanical characteristic, an electrical property, moisture resistance, thermal shock resistance, crack-proof nature, etc., it is related with the manufacture approach of phenol resin useful as the resin for IC packages, or resin for laminates, and an epoxy resin.

[0002]

[Description of the Prior Art] Until now, the dicyclopentadiene mold epoxy resin which carried out epoxidation of dicyclopentadiene mold phenol resin and this phenol resin is known from the point of excelling in thermal resistance and moisture resistance, as resin used for the insulating material electrical and electric equipment, such as an electric laminate, and for electrons. These resin is manufactured by the approach of making it react to this phenol resin with epichlorohydrin, when target phenol resin is obtained by the approach of usually using as dicyclopentadiene mold phenol resin the approach to which a dicyclopentadiene and a phenol are made to react at the temperature of 200 degrees C or more in an autoclave by the non-catalyst, or both in response to the bottom of existence of the catalyst of a boron-trifluoride complex, 3 aluminum chlorides, a sulfuric acid, a heteropolyacid, etc. and carries out epoxidation further.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, when dicyclopentadiene mold phenol resin and a dicyclopentadiene mold epoxy resin were manufactured by the conventional approach mentioned above, in the manufacture phase of dicyclopentadiene mold phenol resin, the technical problem that the phenol resin to generate colored violently, presented dark brown, and an application was limited occurred.

[0004] Moreover, the present condition was that coloring has the problem for the dicyclopentadiene mold epoxy resin which uses this phenol resin as a raw material about a hue in an electric laminate, insulating powder coatings, and a coating application violently similarly.

[0005] In manufacturing dicyclopentadiene mold phenol resin and a dicyclopentadiene mold epoxy resin, the technical problem which this invention tends to solve is to offer the manufacture approach for obtaining what was remarkably excellent in the appearance of the resin obtained, especially the hue.

[0006]

[Means for Solving the Problem] By this invention persons' making the polyaddition reaction of a dicyclopentadiene and a phenol react to the bottom of an acid catalyst, as a result of inquiring wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved, and carrying out stirring mixing of the acquired resultant and the inorganic porosity matter in an aromatic series organic solvent The epoxy resin which a resultant is decolorized, and dicyclopentadiene mold phenol resin excellent in the hue is obtained, and is further reacted and obtained in this thing and epichlorohydrin also finds out becoming the thing excellent in the hue, and came to complete this

invention.

[0007] That is, this invention relates to the manufacture approach of the epoxy resin characterized by making a partial saturation cyclic-hydrocarbon compound and a hydroxyl content aromatic compound react to the bottom of an acid catalyst, and making epihalohydrin react to the manufacture approach of the phenol resin characterized by subsequently carrying out stirring mixing of the acquired resultant with the inorganic porosity matter in an organic solvent, and the phenol resin obtained by this manufacture approach further.

[0008] This invention is further explained to a detail. Although especially the partial saturation cyclic-hydrocarbon compound used as a raw material component in the manufacture approach of this invention is not limited, and a dicyclopentadiene, 4-vinylcyclohexene, a 5-vinyl NORUBONA-2-en, 3a, 4 and 7, a 7a-tetrahydro indene, an alpha pinene, beta-pinene, a limonene, etc. are mentioned, the point of excelling in the thermal resistance of the resin obtained especially, moisture resistance, and a mechanical property to its dicyclopentadiene is desirable.

[0009] Moreover, although especially an aromatic series hydroxyl content compound is not limited Phenols, such as monovalence or a dihydric phenol, a bisphenol, and a naphthol, are mentioned. Specifically A phenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, o-ethylphenol, p-ethylphenol, o-isopropyl phenol, a p-n-propyl phenol, p-sec-butylphenol, p-tert-butylphenol, p-cyclohexyl phenol, octyl phenol, nonyl phenol, A dodecyl phenol, p-chlorophenol, o-BUROMO phenol, p-BUROMO phenol, resorcinol, catechol, hydroquinone, 2, and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane, 4, and 4'-thiodiphenol, dihydroxy diphenylmethane, the alpha-naphthol, the beta-naphthol, etc. are mentioned.

[0010] Since both reaction rate in the reaction of a partial saturation cyclic-hydrocarbon compound and an aromatic series hydroxyl content compound can adjust molecular weight and melt viscosity in the suitable range by changing both mole ratio, it is not limited especially and the range of a partial saturation cyclic-hydrocarbon compound / aromatic series hydroxyl content compound = $1 / 1 - 1/15$ is usually mentioned. Especially, since melt viscosity is low, high restoration of a filler is possible in the application of a semi-conductor closure ingredient etc. in **, and coefficient of linear expansion decreases [molecular weight becomes small,] and a water resisting property improves when the mole ratio of a partial saturation cyclic-hydrocarbon compound is made small, it is desirable, and the range of a partial saturation cyclic-hydrocarbon compound / aromatic series hydroxyl content compound = $1 / 1 - 1/15$ is specifically desirable.

[0011] As an acid catalyst used in the manufacturing method of the phenol resin of this invention, aluminium compounds, such as boron-trifluoride complex [, such as the ether of ion exchange resin, a boron trifluoride, and a boron trifluoride a phenol water, an amine or an alcoholic complex,], 3 aluminum chloride, and diethyl aluminum mono-chloride, ferric chloride, a titanium tetrachloride, a sulfuric acid, hydrogen fluoride, trifluoro methansulfonic acid, p-toluenesulfonic acid, zeolite catalysts, or such mixture can be used preferably. The point whose coloring of a resultant decreases also especially in these to ion exchange resin is desirable.

[0012] In the reaction of a partial saturation cyclic-hydrocarbon compound and an aromatic series hydroxyl content compound, although it is not limited as a solvent which may use, of course and can be used in that case although it can carry out even if it does not use a solvent especially if a reaction is not checked, aromatic hydrocarbon compounds, such as benzene, toluene, and a xylene, etc. can be mentioned preferably, for example. Under the present circumstances, as for the amount of the solvent used, it is desirable to consider as the 20 - 300 weight section to said partial saturation cyclic-hydrocarbon compound 100 weight section. Moreover, although a reaction condition changes with classes of catalyst to be used, preferably, it is 10-100 degrees C, and the range of it is 2 hours - 60 hours.

[0013] After reaction termination, after removing a catalyst from reaction mixture, reaction mixture can be filtered and a desired resultant can be acquired by subsequently condensing. A solvent can be added in this filtration or workability can be made into a right line by processing which raises the temperature of a filtration object.

[0014] Subsequently, phenol resin excellent in the hue can be obtained by carrying out stirring

mixing of the acquired resultant with the inorganic porosity matter in an organic solvent. Especially as inorganic porosity matter used here, although the thing of bulk specific gravity 0.25-0.85 is used, the one where the point that adsorption of the impurity in a resultant is performed easily, and the point that a touch area with the reaction mixture at the time of stirring mixing increases, and the decolorization effectiveness becomes good to the particle diameter is smaller is desirable, and the thing of 75% or more of 200 mesh passage of fineness is usually specifically desirable, although not limited.

[0015] As such inorganic porosity matter, although the activated clay, the acid clay, silica magnesia system decolorization deoxidation composition gel, silica-alumina system decolorization deoxidation composition gel, etc. are specifically mentioned, the point that the decolorization effectiveness is good about especially to the activated clay is desirable. The activated clay preferably used by this invention becomes [the effectiveness that it is this invention that the component is 75 - 85% of silicon dioxides and 9 - 13% of aluminum oxides] more remarkable and is desirable.

[0016] Moreover, although it does not limit especially as an organic solvent used here, benzene, toluene, a xylene, etc. are specifically [an aromatic series system organic solvent is desirable, and] mentioned.

[0017] Although the inorganic porosity matter may be added to what was used as the mixed solution of a resultant and an organic solvent especially as an approach of carrying out stirring mixing of the three persons of a resultant, the inorganic porosity matter, and an organic solvent although not limited, stirring mixing may be carried out, and a resultant may be added to the mixed liquor of an organic solvent and the inorganic porosity matter and stirring mixing may be carried out, since former one is excellent in the decolorization effectiveness, it is desirable. Moreover, it is desirable for a nonvolatile matter to be usually 25 - 60 % of the weight to a resultant, although especially the amount of the organic solvent used is not limited, and although the operating rate of the inorganic porosity matter should just be 5 % of the weight or more to a resultant, it is desirable [a rate] that it is 10 - 40 % of the weight also in good **.

[0018] Although especially the conditions of mixed stirring are not limited, it is desirable that it is 60 - 120 minutes from the point of 10 minutes - 120 minutes being able to perform at 20 degrees C - 120 degrees C in a tub type agitator, and usually excelling in the decolorization effectiveness especially. Moreover, the description of the generated phenol resin does not change with these mixed stirring in this invention.

[0019] Thus, especially the obtained phenol resin is useful as the curing agent of the epoxy resin for the object for IC packages, or laminates, or a raw material of an epoxy resin, although that application is not limited.

[0020] Next, as an approach of making epihalohydrin reacting to the phenol resin obtained by doing in this way further, it can carry out by the manufacture approach of the usual epoxy resin, for example, to a hydroxyl group, 0.5-15Eq epichlorohydrin is added to phenol resin, and it dissolves in it, and is after that. The temperature of 50-80 degrees C takes a NaOH water solution for 3 to 5 hours, and it is dropped. The brine of an after [standing] lower layer is rejected for stirring continuously [the temperature / for about 0.5 to 2 hours] after dropping. Subsequently, distillation recovery of the superfluous epichlorohydrin is carried out, and rough resin is obtained. Organic solvents, such as toluene and MIBK, are added to this, and the dicyclopentadiene mold epoxy resin made into the purpose through a rinsing-dehydration-filtration-deliquoring process is obtained.

[0021] As epihalohydrin, epichlorohydrin, EPIBUROMUHI drine compounds, etc. are mentioned, for example.

[0022] Thus, although especially the weight per epoxy equivalent is not restricted, the dicyclopentadiene mold epoxy resins obtained are 200-300, and it is usually desirable that it is 230-280 especially.

[0023] Moreover, the dicyclopentadiene mold epoxy resin obtained by this invention is excellent in a hue, and also is excellent in a mechanical characteristic, an electrical property, moisture resistance, thermal shock resistance, crack-proof nature, etc., and useful as the object for IC packages, or an epoxy resin for laminates.

[0024]

[Example] Although an example and the example of a comparison explain this invention to a detail below, this invention is not limited to these.

[0025] Phenol 320g and toluene 32g were taught to 500ml reactor equipped with the example 1 reflux cooling pipe and the RIBIHIH capacitor, and it heated at 160 degrees C, and toluene was distilled off, while dehydrating the moisture in a system with azeotropy with toluene until it was set to 60 ppm. Subsequently, after adding a boron trifluoride and 2.7g of phenol complexes at 50 degrees C and making it homogeneity, with the reaction temperature of 60 degrees C, dicyclopentadiene 45g whose moisture is 20 ppm was gradually dropped over 2 hours under nitrogen-gas-atmosphere mind, the temperature up was carried out to 80 degrees C after dropping termination, and heating churning was carried out for further 20 hours. Toluene 100g and 9g of calcium hydroxides were added after reaction termination, and reaction mixture was filtered, after agitating for 30 minutes and carrying out deactivation of the catalyst. Vacuum distillation of the obtained transparent filtrate was carried out, and phenol resin (1)103g of dark red was obtained. The obtained phenol resin was dissolved in toluene, 10.3g (N. V.40%) of activated clay was added, heating stirring mixing was carried out at 100 degrees C for 1 hour, and reaction mixture was filtered. Reduced pressure distilling off of the obtained transparent filtrate was carried out, and 105g of yellow phenol resin was obtained.

[0026] The softening temperature of the obtained phenol resin (1) was 93 degrees C. Moreover, the phenol nature hydroxyl equivalent calculated by the back titration after acetylation with the acetic anhydride was 168g/Eq. Moreover, when it measured by using the Gardner color of phenol resin (1) as a colorimeter, using the product "a HERIJJI color disk" made from HERIJJI as a standard color plate, using the product "a HERIJJI comparator" made from HERIJJI, it was 7-8. It was 395 when the number average molecular weight of this resin was furthermore calculated by gel-permeation-chromatography (Following GPC is called) analysis.

[0027] an example 2 -- this obtained phenol resin (1)100g was dissolved in epichlorohydrin 235g, and 70 degrees C took NaOH127g 20% for 3 hours, and it added. It is at this temperature after that. It stirred for 1 hour, and standing liquid separation was carried out and the brine layer was rejected. Subsequently, distillation recovery of the superfluous epichlorohydrin was carried out, it dissolved and ranked second to MIBK150g further, and epoxy resin (1)130g of light yellow was obtained through rinsing, dehydration, and a filtration process.

[0028] The softening temperature of the obtained epoxy resin (1) was 59 degrees C. Moreover, the weight per epoxy equivalent calculated with perchloric acid titration was 268 g/eq. Moreover, when the Gardner color of resin was measured like the example 1, it was 4-5. It was 604 when the number average molecular weight of this resin was furthermore calculated by GPC analysis.

[0029] Except having used ion-exchange resin ("K2411" by Bayer) instead of the boron trifluoride and the phenol complex as example 3 acid catalyst, reaction and stirring mixing were performed by the completely same approach as an example 1, and 104g of phenol resin of light yellow was obtained.

[0030] The softening temperature of the obtained phenol (2) resin was 83 degrees C. Moreover, the phenol nature hydroxyl equivalent calculated by the back titration after acetylation with the acetic anhydride was 164g/Eq. Moreover, when the Gardner color of resin was measured like the example 1, it was 5-6. It was 360 when the number average molecular weight of this resin was furthermore calculated by gel-permeation-chromatography analysis.

[0031] an example 4 -- this obtained phenol resin (2) -- epoxidation was performed by the approach as an example 2 that 101g is completely the same, and 133g of epoxy resins of light yellow was obtained.

[0032] The softening temperature of the obtained epoxy resin (2) was 54 degrees C. Moreover, the weight per epoxy equivalent calculated with perchloric acid titration was 252 g/eq. Moreover, when the Gardner color of resin was measured like the example 1, it was 2-3. It was 483 when the number average molecular weight of this resin was furthermore calculated by GPC analysis.

[0033] Except having made it example 5 reaction temperature of 100 degrees C, it reacted by the completely same approach as an example 1, and subsequently the xylene was used as a solvent, and also stirring mixing was performed by the completely same approach as an example

1, and phenol resin (3)106g of blackish brown was obtained.

[0034] The softening temperature of the obtained phenol (3) was 95 degrees C. Moreover, the phenol nature hydroxyl equivalent calculated by the back titration after acetylation with the acetic anhydride was 169g/Eq. Moreover, when the Gardner color of resin was measured like the example 1, it was 12-13. It was 400 when the number average molecular weight of this resin was furthermore calculated by gel-permeation-chromatography analysis.

[0035] an example 6 -- epoxidation was performed by the approach completely same [100g of this obtained phenol resin] as an example 2, and epoxy resin (3)133g of yellow was obtained.

[0036] The softening temperature of the obtained epoxy resin (3) was 60 degrees C. Moreover, the weight per epoxy equivalent calculated with perchloric acid titration was 268 g/eq. Moreover, when the Gardner color of resin was measured like the example 1, it was 9-10. It was 620 when the number average molecular weight of this resin was furthermore calculated by GPC analysis.

[0037] Except having used the acid clay instead of example 7 activated clay, reaction and stirring mixing were performed by the completely same approach as an example 1, and phenol resin (4) 103g of blackish brown was obtained.

[0038] The softening temperature of the obtained phenol (4) was 94 degrees C. Moreover, the phenol nature hydroxyl equivalent calculated by the back titration after acetylation with the acetic anhydride was 168g/Eq. Moreover, when the Gardner color of resin was measured like the example 1, it was 11-12. It was 390 when the number average molecular weight of this resin was furthermore calculated by gel-permeation-chromatography analysis.

[0039] an example 8 -- this obtained phenol resin (4) -- epoxidation was performed by the approach as an example 2 that 101g is completely the same, and epoxy resin (4)130g of yellow was obtained.

[0040] The softening temperature of the obtained epoxy resin (4) was 61 degrees C. Moreover, the weight per epoxy equivalent calculated with perchloric acid titration was 267 g/eq. Moreover, when the Gardner color of resin was measured like the example 1, it was 8-9. It was 610 when the number average molecular weight of this resin was furthermore calculated by GPC analysis.

[0041] Except having used the knickerbockers gel M-30 (an example, Japanese activated-clay company make, silica magnesia system decolorization deoxidation composition gel) instead of example 9 activated clay, reaction and stirring mixing were performed by the completely same approach as an example 1, and phenol resin (5)102g of blackish brown was obtained.

[0042] The softening temperature of the obtained phenol (5) was 93 degrees C. Moreover, the phenol nature hydroxyl equivalent calculated by the back titration after acetylation with the acetic anhydride was 168g/Eq. Moreover, when the Gardner color of resin was measured like the example 1, it was 11-12. It was 413 when the number average molecular weight of this resin was furthermore calculated by gel-permeation-chromatography analysis.

[0043] an example 10 -- this obtained phenol resin (5) -- epoxidation was performed by the approach as an example 2 that 101g is completely the same, and epoxy resin (5)133g of yellow was obtained.

[0044] The softening temperature of the obtained epoxy resin (5) was 61 degrees C. Moreover, the weight per epoxy equivalent calculated with perchloric acid titration was 268 g/eq. Moreover, when the Gardner color of resin was measured like the example 1, it was 8-9. It was 605 when the number average molecular weight of this resin was furthermore calculated by GPC analysis.

[0045] Except having not performed decolorization down stream processing by example of comparison 1 activated clay, it reacted by the completely same approach as an example 1, and dark-brown phenol resin (6)105g was obtained.

[0046] The softening temperature of the obtained phenol (6) was 94 degrees C. Moreover, the phenol nature hydroxyl equivalent calculated by the back titration after acetylation with the acetic anhydride was 168g/Eq. Moreover, when the Gardner color of resin was measured like the example 1, it was 17-18. It was 405 when the number average molecular weight of this resin was furthermore calculated by gel-permeation-chromatography analysis.

[0047] the example 2 of a comparison -- this obtained phenol resin (6) -- epoxidation was performed by the approach as an example 2 that 101g is completely the same, and epoxy resin (6)131g of brown was obtained.

[0048] The softening temperature of the obtained epoxy resin (6) was 59 degrees C. Moreover, the weight per epoxy equivalent calculated with perchloric acid titration was 268 g/eq. Moreover, when the Gardner color of resin was measured like the example 1, it was 15-16. It was 615 when the number average molecular weight of this resin was furthermore calculated by GPC analysis.

[0049] The result of examples 1-10 and the examples 1 and 2 of a comparison is collectively shown in the 1st table.

[0050]

[Table 1]

第1表 フェノール樹脂及びエポキシ樹脂のガードナーカラー

	フェノール樹脂の ガードナーカラー	エポキシ樹脂の ガードナーカラー
実施例 1	7-8	-
実施例 2	-	4-5
実施例 3	5-6	-
実施例 4	-	2-3
実施例 5	12-13	-
実施例 6	-	9-10
実施例 7	11-12	-
実施例 8	-	8-9
実施例 9	11-12	-
実施例 10	-	8-9
比較例 1	17-18	-
比較例 2	-	15-16

[0051]

[Effect of the Invention] According to this invention, the dicyclopentadiene mold phenol resin and the dicyclopentadiene mold epoxy resin which were unprecedentedly excellent in the hue can be offered.

[0052] Moreover, the phenol resin and the epoxy resin which are obtained by this invention become what combined the high thermal resistance which excelled and was excellent in the appearance at the time of processing it in various applications, such as an electric laminate, insulating powder coatings, and a coating, and low absorptivity.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-252349

(43) 公開日 平成7年(1995)10月3日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 61/02	N L G			
59/04	N H H			

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-45711

(22) 出願日 平成6年(1994)3月16日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 亀山 裕史

千葉県市原市辰巳台東4-4

(72) 発明者 高橋 勝治

千葉県佐倉市染井野5-21-2

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 フェノール樹脂の製造方法及びエポキシ樹脂の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 ジシクロペンタジエン等の不飽和環状炭化水素化合物とフェノール等のヒドロキシル基含有芳香族化合物とを酸性触媒下に反応し、次いで、得られた反応生成物を有機溶剤中で、活性白土等の無機多孔質物質と攪拌混合する。更に得られたフェノール樹脂にエピクロルヒドリンを反応させる。

【効果】 色相に優れた、ジシクロペンタジエン骨格を有するフェノール樹脂並びにエポキシ樹脂が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 不飽和環状炭化水素化合物とヒドロキシル基含有芳香族化合物とを酸性触媒下に反応させ、次いで、得られた反応生成物を有機溶剤中で無機多孔質物質と攪拌混合することを特徴とする淡色なフェノール樹脂の製造方法。

【請求項 2】 反応生成物と、無機多孔質物質とを、有機溶剤溶液中で 60～120℃で攪拌混合する請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 反応生成物を有機溶剤に溶解した後、無機多孔質物質を加えて攪拌混合する請求項 1 または 2 記載の製造方法。

【請求項 4】 有機溶剤が芳香族系有機溶剤である請求項 1、2 または 3 記載の製造方法。

【請求項 5】 芳香族系有機溶剤が、トルエンまたはキシレンである請求項 4 記載の製造方法。

【請求項 6】 無機多孔質物質が、活性白土である請求項 1～5 の何れか 1 つに記載の製造方法。

【請求項 7】 不飽和環状炭化水素化合物がジシクロペンタジエンであり、ヒドロキシル基含有芳香族化合物がフェノール類である請求項 1～5 の何れか 1 つに記載の製造方法。

【請求項 8】 請求項 1～7 の何れか 1 つに記載の製造方法によって得られたフェノール樹脂に、更にエピハロヒドリンを反応させることを特徴とするエポキシ樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は不飽和環状炭化水素化合物、例えば、ジシクロペンタジエンとフェノール化合物から誘導される色相が良好なフェノール樹脂、及び、このフェノール樹脂を原料とするエポキシ樹脂の製造方法に関する。更に詳しくは、機械特性、電気特性、耐湿性、耐熱衝撃性、耐クラック性等に優れることに加え、更に色相に優れるため、半導体封止材用樹脂あるいは積層板用樹脂として有用なフェノール樹脂およびエポキシ樹脂の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 これまで、電気積層板等の電気、電子用の絶縁材料に用いられる樹脂として、耐熱性および耐湿性に優れる点から、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂及び該フェノール樹脂をエポキシ化したジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂が知られている。これらの樹脂は通常、ジシクロペンタジエンとフェノールとを、無触媒でオートクレーブ中で、200℃以上の温度で反応させる方法、或いは、両者を、三フッ化ホウ素錯体、三塩化アルミニウム、硫酸、ヘテロポリ酸等の触媒の存在下に反応してジシクロペンタジエン型フェノール樹脂とする方法により目的とするフェノール樹脂を得、更にエポキシ化する場合には、該フェノール樹脂にエピクロ

ヒドリンと反応させる方法により製造されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上述した従来の方法によりジシクロペンタジエン型フェノール樹脂およびジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂を製造する場合、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂の製造段階において、生成するフェノール樹脂が、激しく着色し黒褐色を呈して用途が限定されるという課題があった。

【0004】 また、このフェノール樹脂を原料とするジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂も同様に着色が激しく電気積層板、絶縁粉体塗料、塗料用途において色相に関して問題を抱えているというのが現状であった。

【0005】 本発明が解決しようとする課題は、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂およびジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂を製造するにあたり、得られる樹脂の外観、特に色相に著しく優れたものを得るための製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、ジシクロペンタジエンとフェノールとの重付加反応を酸触媒下に反応させ、得られた反応生成物と、無機多孔質物質とを芳香族有機溶剤中で攪拌混合することにより、反応生成物が脱色され、色相に優れたジシクロペンタジエン型フェノール樹脂が得られ、更にこのものとエピハロヒドリンとを反応して得られるエポキシ樹脂も色相に優れたものとなることを見だし本発明を完成するに至った。

【0007】 即ち、本発明は、不飽和環状炭化水素化合物とヒドロキシル基含有芳香族化合物とを酸性触媒下に反応させ、次いで、得られた反応生成物を有機溶剤中で無機多孔質物質と攪拌混合することを特徴とするフェノール樹脂の製造方法、および、この製造方法によって得られたフェノール樹脂に、更にエピハロヒドリンを反応させることを特徴とするエポキシ樹脂の製造方法に関する。

【0008】 本発明をさらに詳細に説明する。本発明の製造方法において原料成分として用いる不飽和環状炭化水素化合物は、特に限定されるものではないが、ジシクロペンタジエン、4-ビニルシクロヘキセン、5-ビニルノルボナー 2-エン、3a, 4, 7, 7a-テトラヒドロインデン、 α -ピネン、 β -ピネン、リモネン等が挙げられるが、特に得られる樹脂の耐熱性、耐湿性および機械的特性に優れる点からジシクロペンタジエンが好ましい。

【0009】 また、芳香族ヒドロキシル基含有化合物は、特に限定されるものではないが、一価または二価フェノール、ビスフェノール、及びナフトール等のフェノール類が挙げられ、具体的には、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-エチルフェノール、p-エチルフェノール、o-イソプロピル

フェノール、p-n-プロピルフェノール、p-sec-ブチルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-シクロヘキシルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、p-クロロフェノール、o-プロモフェノール、p-プロモフェノール、レゾルシン、カテコール、ハイドロキノ、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4, 4'-チオジフェノール、ジヒドロキシジフェニルメタン、 α -ナフトール、 β -ナフトール等が挙げられる。

【0010】不飽和環状炭化水素化合物と芳香族ヒドロキシル基含有化合物との反応における両者の反応割合は、両者のモル比を変化させることにより分子量と熔融粘度を適切な範囲に調節できるため、特に限定されるものではなく、通常、不飽和環状炭化水素化合物/芳香族ヒドロキシル基含有化合物=1/1~1/15の範囲が挙げられる。なかでも、不飽和環状炭化水素化合物のモル比を小さくした場合には分子量が小さくなって熔融粘度が低くなり、半導体封止材料等の用途においてフィラーの高充填が可能で線膨張係数が低減し、また、耐水性が向上するので好ましく、具体的には不飽和環状炭化水素化合物/芳香族ヒドロキシル基含有化合物=1/1~1/15の範囲が好ましい。

【0011】本発明のフェノール樹脂の製造法において用いる酸触媒としては、イオン交換樹脂、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素のエーテル、フェノール、水、アミンまたはアルコール錯体等の三フッ化ホウ素錯体、三塩化アルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド等のアルミニウム化合物、塩化鉄、四塩化チタン、硫酸、フッ化水素、トリフルオロメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ゼオライト触媒、または、これらの混合物等を好ましく使用することができる。これらのなかでも特に反応生成物の着色が少なくなる点からイオン交換樹脂が好ましい。

【0012】不飽和環状炭化水素化合物と芳香族ヒドロキシル基含有化合物との反応においては、溶剤を使用しなくても実施することができるが、勿論使用してもよく、その場合使用し得る溶剤としては、反応を阻害しないものであれば特に限定されるものではないが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素化合物等を好ましく挙げるができる。この際、溶剤の使用量は、前記不飽和環状炭化水素化合物100重量部に対して20~300重量部とするのが好ましい。また反応条件は、使用する触媒の種類により異なるが、好ましくは、10~100℃で、2時間~60時間の範囲である。

【0013】反応終了後、反応液から触媒を除去した後、反応液を濾過し、次いで濃縮することにより所望の反応生成物を得ることができる。該濾過にあたっては溶剤を添加したり、濾過物の温度を上昇させる処理等によ

り作業性を良好にすることができる。

【0014】次いで、得られた反応生成物を有機溶剤中で無機多孔質物質と攪拌混合することにより、色相に優れたフェノール樹脂を得ることができる。ここで用いる無機多孔質物質としては、特に限定されるものではないが、通常、見掛け比重0.25~0.85のものが使用されるが、反応生成物中の不純物の吸着が容易に行われる点、また、攪拌混合時の反応液との接触面積が多くなり脱色効果が良好となる点からその粒子径が小さい方が好ましく、具体的には粉末度200メッシュ通過75%以上のものが好ましい。

【0015】このような無機多孔質物質としては、具体的には活性白土、酸性白土、シリカマグネシア系脱色脱酸合成ゲル、シリカアルミナ系脱色脱酸合成ゲル等が挙げられるが、なかでも脱色効果が良好である点から活性白土が好ましい。本発明で好ましく用いられる活性白土は、その成分が二酸化ケイ素75~85%、酸化アルミニウム9~13%であることが本発明の効果がより顕著なものとなり好ましい。

【0016】また、ここで用いられる有機溶剤としては特に限定するものではないが、芳香族系有機溶剤が好ましく、具体的には例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。

【0017】反応生成物、無機多孔質物質、有機溶剤の3者を攪拌混合する方法としては、特に限定されるものではないが、反応生成物と有機溶剤との混合溶液としたものに無機多孔質物質を加え、攪拌混合してもよいし、また、有機溶剤と無機多孔質物質との混合液に反応生成物を加え攪拌混合してもよいが、前者の方が脱色効果に優れるため好ましい。また、有機溶剤の使用量は特に限定されないが、反応生成物に対し、通常、不揮発分が25~60重量%であるのが望ましく、また、無機多孔質物質の使用割合は、反応生成物に対して5重量%以上であればよいが、好まなかでも10~40重量%であることが好ましい。

【0018】混合攪拌の条件は特に限定されないが、通常、槽型攪拌機内において、20℃~120℃で10分~120分で行なうことができ、なかでも、脱色効果に優れる点から60~120分であることが好ましい。また、本発明においては、該混合攪拌により、生成したフェノール樹脂の性状は変化しない。

【0019】この様にして得られたフェノール樹脂は、特にその用途が限定されるものではないが、半導体封止材用あるいは積層板用のエポキシ樹脂の硬化剤若しくはエポキシ樹脂の原料として有用である。

【0020】次に、このようにして得られたフェノール樹脂に、更にエピハロヒドリンを反応させる方法としては、通常のエポキシ樹脂の製造方法によって行なうことができ、例えば、フェノール樹脂に、水酸基に対して0.5~1.5当量のエピクロロヒドリンを添加し溶解

し、その後 NaOH水溶液を50～80℃の温度で3～5時間要して滴下する。滴下後その温度で0.5～2時間程度攪拌を続けて静置後下層の食塩水を棄却する。次いで過剰のエピクロルヒドリンを蒸留回収し粗樹脂を得る。これにトルエン、MIBK等の有機溶媒を加え、水洗—脱水—濾過—脱溶媒工程を経て目的とするジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂が得られる。

【0021】エピハロヒドリンとしては、例えば、エピクロルヒドリン、エピブロムヒドリン等が挙げられる。

【0022】このようにして得られるジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂は、特にそのエポキシ当量は制限されるものではないが、通常、200～300であり、なかでも230～280であることが好ましい。

【0023】また、本発明によって得られたジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂は、色相に優れる他、機械特性、電気特性、耐湿性、耐熱衝撃性、耐クラック性等に優れ、半導体封止材用あるいは積層板用エポキシ樹脂として有用である。

【0024】

【実施例】以下本発明を実施例及び比較例により詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0025】実施例1

還流冷却管及びリービッヒコンデンサーを備えた500ml反応器に、フェノール320gとトルエン32gとを仕込み、160℃に加熱して、トルエンとの共沸により、系内の水分を60ppmになるまで脱水するとともにトルエンを留去した。次いで、50℃にて三フッ化ホウ素・フェノール錯体2.7gを添加し均一にした後、反応温度60℃にて、水分が20ppmのジシクロペンタジエン45gを窒素雰囲気下で2時間かけて徐々に滴下し、滴下終了後80℃に昇温し、さらに20時間加熱攪拌した。反応終了後、トルエン100g、水酸化カルシウム9gを添加し、30分攪拌して触媒を失活させた後、反応液を濾過した。得られた透明な濾液を減圧蒸留し、濃赤色のフェノール樹脂(1)103gを得た。得られたフェノール樹脂をトルエンに溶解し(N.V.40%)活性白土を10.3g添加し100℃にて1時間加熱攪拌混合し、反応液を濾過した。得られた透明な濾液を減圧留去し、黄色のフェノール樹脂105gを得た。

【0026】得られたフェノール樹脂(1)の軟化点は93℃であった。また無水酢酸でアセチル化後逆適定により求めたフェノール性水酸基当量は168g/当量であった。また、フェノール樹脂(1)のガードナーカラーを比色計としてヘリッジ社製「ヘリッジ コンパレーター」を用い、また、標準色板としてヘリッジ社製「ヘリッジ カラー ディスク」を用いて測定したところ7-8であった。さらにゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下GPCと称す)分析によりこの樹脂の数

平均分子量を求めたところ395であった。

【0027】実施例2

この得られたフェノール樹脂(1)100gをエピクロルヒドリン235gに溶解し、70℃にて20%NaOH127gを3時間要して添加した。その後同温度で1時間攪拌し、静置分液して食塩水層を棄却した。次いで過剰のエピクロルヒドリンを蒸留回収し、さらにMIBK150gに溶解、次いで水洗、脱水、濾過工程を経て淡黄色のエポキシ樹脂(1)130gを得た。

【0028】得られたエポキシ樹脂(1)の軟化点は59℃であった。また、過塩素酸滴定により求めたエポキシ当量は268g/eqであった。また、樹脂のガードナーカラーを実施例1と同様にして測定したところ4-5であった。さらにGPC分析によりこの樹脂の数平均分子量を求めたところ604であった。

【0029】実施例3

酸触媒として三フッ化ホウ素・フェノール錯体の代わりにイオン交換樹脂(バイエル社製「K2411」、)を用いた以外は実施例1と全く同じ方法で反応および攪拌混合を行い、淡黄色のフェノール樹脂104gを得た。

【0030】得られたフェノール(2)樹脂の軟化点は83℃であった。また無水酢酸でアセチル化後逆適定により求めたフェノール性水酸基当量は164g/当量であった。また、樹脂のガードナーカラーを実施例1と同様にして測定したところ5-6であった。さらにゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析によりこの樹脂の数平均分子量を求めたところ360であった。

【0031】実施例4

この得られたフェノール樹脂(2)101gを実施例2と全く同じ方法でエポキシ化を行い淡黄色のエポキシ樹脂133gを得た。

【0032】得られたエポキシ樹脂(2)の軟化点は54℃であった。また、過塩素酸滴定により求めたエポキシ当量は252g/eqであった。また、樹脂のガードナーカラーを実施例1と同様にして測定したところ2-3であった。さらにGPC分析によりこの樹脂の数平均分子量を求めたところ483であった。

【0033】実施例5

反応温度100℃にした以外は実施例1と全く同じ方法で反応を行い、次いで溶媒としてキシレンを用いる他は実施例1と全く同じ方法で攪拌混合を行ない、茶褐色のフェノール樹脂(3)106gを得た。

【0034】得られたフェノール(3)の軟化点は95℃であった。また無水酢酸でアセチル化後逆適定により求めたフェノール性水酸基当量は169g/当量であった。また、樹脂のガードナーカラーを実施例1と同様にして測定したところ12-13であった。さらにゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析によりこの樹脂の数平均分子量を求めたところ400であった。

【0035】実施例6

この得られたフェノール樹脂 100 g を実施例 2 と全く同じ方法でエポキシ化を行い黄色のエポキシ樹脂 (3) 133 g を得た。

【0036】得られたエポキシ樹脂 (3) の軟化点は 60℃ であった。また、過塩素酸滴定により求めたエポキシ当量は 268 g/e q であった。また、樹脂のガードナーカラーを実施例 1 と同様にして測定したところ 9-10 であった。さらに GPC 分析によりこの樹脂の数平均分子量を求めたところ 620 であった。

【0037】実施例 7

活性白土の代わりに酸性白土を用いた以外は実施例 1 と全く同じ方法で反応および攪拌混合を行い茶褐色のフェノール樹脂 (4) 103 g を得た。

【0038】得られたフェノール (4) の軟化点は 94℃ であった。また無水酢酸でアセチル化後逆適定により求めたフェノール性水酸基当量は 168 g/当量であった。また、樹脂のガードナーカラーを実施例 1 と同様にして測定したところ 11-12 であった。さらにゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析によりこの樹脂の数平均分子量を求めたところ 390 であった。

【0039】実施例 8

この得られたフェノール樹脂 (4) 101 g を実施例 2 と全く同じ方法でエポキシ化を行い黄色のエポキシ樹脂 (4) 130 g を得た。

【0040】得られたエポキシ樹脂 (4) の軟化点は 61℃ であった。また、過塩素酸滴定により求めたエポキシ当量は 267 g/e q であった。また、樹脂のガードナーカラーを実施例 1 と同様にして測定したところ 8-9 であった。さらに GPC 分析によりこの樹脂の数平均分子量を求めたところ 610 であった。

【0041】実施例 9

活性白土の代わりにニッカゲル M-30 (例、日本活性白土社製、シリカマグネシア系脱色脱酸合成ゲル) を用いた以外は実施例 1 と全く同じ方法で反応および攪拌混合を行い茶褐色のフェノール樹脂 (5) 102 g を得た。

【0042】得られたフェノール (5) の軟化点は 93℃ であった。また無水酢酸でアセチル化後逆適定により求めたフェノール性水酸基当量は 168 g/当量であ

た。また、樹脂のガードナーカラーを実施例 1 と同様にして測定したところ 11-12 であった。さらにゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析によりこの樹脂の数平均分子量を求めたところ 413 であった。

【0043】実施例 10

この得られたフェノール樹脂 (5) 101 g を実施例 2 と全く同じ方法でエポキシ化を行い黄色のエポキシ樹脂 (5) 133 g を得た。

【0044】得られたエポキシ樹脂 (5) の軟化点は 61℃ であった。また、過塩素酸滴定により求めたエポキシ当量は 268 g/e q であった。また、樹脂のガードナーカラーを実施例 1 と同様にして測定したところ 8-9 であった。さらに GPC 分析によりこの樹脂の数平均分子量を求めたところ 605 であった。

【0045】比較例 1

活性白土による脱色処理工程を行わなかった以外は実施例 1 と全く同じ方法で反応を行い、黒褐色のフェノール樹脂 (6) 105 g を得た。

【0046】得られたフェノール (6) の軟化点は 94℃ であった。また無水酢酸でアセチル化後逆適定により求めたフェノール性水酸基当量は 168 g/当量であった。また、樹脂のガードナーカラーを実施例 1 と同様にして測定したところ 17-18 であった。さらにゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析によりこの樹脂の数平均分子量を求めたところ 405 であった。

【0047】比較例 2

この得られたフェノール樹脂 (6) 101 g を実施例 2 と全く同じ方法でエポキシ化を行い茶色のエポキシ樹脂 (6) 131 g を得た。

【0048】得られたエポキシ樹脂 (6) の軟化点は 59℃ であった。また、過塩素酸滴定により求めたエポキシ当量は 268 g/e q であった。また、樹脂のガードナーカラーを実施例 1 と同様にして測定したところ 15-16 であった。さらに GPC 分析によりこの樹脂の数平均分子量を求めたところ 615 であった。

【0049】実施例 1-10 および比較例 1、2 の結果をまとめて第 1 表に示す。

【0050】

【表 1】

第 1 表 フェノール樹脂及びエポキシ樹脂のガードナーカラー

	フェノール樹脂の ガードナーカラー	エポキシ樹脂の ガードナーカラー
実施例 1	7-8	-
実施例 2	-	4-5
実施例 3	5-6	-
実施例 4	-	2-3
実施例 5	12-13	-
実施例 6	-	9-10
実施例 7	11-12	-
実施例 8	-	8-9
実施例 9	11-12	-
実施例 10	-	8-9
比較例 1	17-18	-
比較例 2	-	15-16

【0051】

【発明の効果】本発明によれば、これまでになく色相に優れたジシクロペンタジエン型フェノール樹脂およびジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂を提供できる。

【0052】また、本発明によって得られるフェノール

20 樹脂およびエポキシ樹脂は、電気積層板、絶縁粉体塗料、塗料等の種々の用途において加工した際の外観に優れ、かつ、優れた高耐熱性と低吸水性とを兼備したものとなる。